

**Abschlußbericht SUGAR-II**  
**(Submarine Gashydrat-Lagerstätten: Erkundung, Abbau und Transport)**  
**Dezember 2014**

Zuwendungsempfänger: Universität Göttingen

Förderkennzeichen:03G0819B

Vorhabenbezeichnung: **Mikrostrukturelle Einflüsse auf den Gasaustausch in Hydraten**

Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2011 – 30.06.2014, kostenneutral verlängert bis 31.08.2014

Berichtszeitraum: 01.07.2011 - 31.08.2014

**I. Kurzdarstellung von Aufgabenstellung, Voraussetzungen, Ablauf und wesentlichen Ergebnissen des Vorhabens.**

Die Göttinger Teilvorhaben hatten zwei Hauptziele: (1) Das Erlangen eines mikrostrukturellen Verständnisses des Austauschs von  $\text{CH}_4$  durch  $\text{CO}_2$ , insbesondere die Bestimmung der Diffusionskonstanten der Gase im Hydrat für die weitere Verwendung in der Reservoir-Modellierung. (2) Untersuchung des Einflusses von Polymeren auf die Gasaustausch-Reaktion. Ausgehend von in der Abt.Kristallographie des GZG vorhandenen weitgehenden Vorkenntnissen, und basierend auf relevanten Voruntersuchungen im Vorgängerprojekt SUGAR-I sowie des BMBF geförderten GEOTECHNOLOGIEN Programms zu Gashydraten konnten die Fragestellungen zügig angegangen werden. Beide gesteckten Ziele konnten im vorgesehenen Zeitrahmen erreicht werden, wenn auch im zweiten Fall mit der Aussage, dass eine Beförderung des Austausches durch Polymere kein Erfolg versprechendes Verfahren ist. Im Rahmen des Projektes wurden die Diffusionskonstanten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  in den Gashydraten erfolgreich bestimmt, die dann in anderen Teilvorhaben zur Interpretation von Experimenten und für die größer-skalige Modellierung von Gashydrat-Reservoirien verwendet werden konnten.

**II: Ausführliche Darstellung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse**

Die zur Verfügung gestellten Geldmittel für Personal, Kleingeräte, Sachmittel und Reisen wurden in enger Anlehnung an den Projektantrag für die geplanten Arbeiten verwendet (siehe Schlussverwendungsnachweis vom 17.11.2014). Die Projektarbeiten wurden im Rahmen des anvisierten Balkenplanes durchgeführt und alle Projektziele wurden erreicht. Die getätigten Ausgaben, Reisen und Personalmittel waren zur Erreichen des Projektzieles notwendig; alle Arbeiten waren von mittelbarem und unmittelbarem Nutzen für das Erreichen der Vorhabensziele. Erkenntnisse von Untersuchungen außerhalb des SUGAR-II Verbundes, die die hier durchgeführten Arbeiten erheblich beeinflusst hätten sind nicht bekannt geworden. Im folgenden werden die wesentlich wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens in kurzer Form dargestellt.

**(1) Shrinking-core-Modellierung von Gastransport und Gasaustausch in Clathrat-Hydraten:** Im Rahmen des Vorhabens wurden mehrere *in-situ* Neutronendiffraktion-Gasmigrations-Experimente an  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CH}_4$ -Hydrat sowie weitere Langzeitversuche im Labor durchgeführt. Für die Auswertung stand eine im Rahmen des Vorhabens von Prof.Salamatin /Kazan entwickelte Software zur Verfügung, die es erlaubt über einen „shrinking-core“-Ansatz Diffusionskonstanten von  $\text{CO}_2$  und Methan in Gashydraten zu bestimmen. Details des Modells und Ergebnisse sind in zwei ausführlichen Publikationen niedergelegt: Die erste wurde 2013 publiziert (Falenty et al. 2013a), die zweite wird noch im Dezember zur Publikation eingereicht (Salamatin et al 2014). Eine dritte Publikation mit detaillierten Ergebnissen für den Fall von Methan ist für 2015 geplant. Abb.1 zeigt die temperaturabhängigen Diffusionskonstanten von  $\text{CO}_2$  und Methan als Funktion der inversen Temperatur.

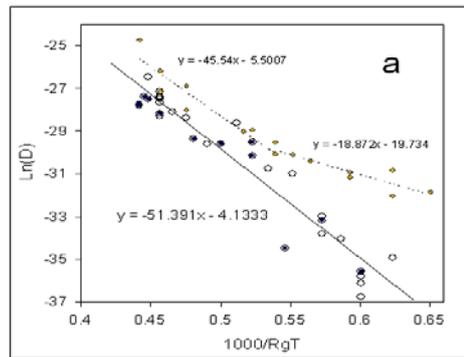


Abb.1 Diffusionskonstanten von  $\text{CH}_4$  in Methanhydrat in logarithmischer Darstellung in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Über die bereits publizierten Werte von Kuhs et al. (2006) hinaus konnte der Temperaturbereich deutlich erweitert und damit eine verlässliche Aktivierungsenergie für den Ratenbestimmenden Prozess bei der Diffusion von Methan im Gashydrat bestimmt werden. Im Vergleich sind auch die Ergebnisse von  $\text{CO}_2$ -Hydrat als gelbe Messpunkte gezeigt (Falenty et al. 2013); bei Temperaturen oberhalb 220K ist die Diffusion von  $\text{CH}_4$  um einen Faktor 3-4 langsamer als die von  $\text{CO}_2$ .

Eine diffusionslimitierte Phase bei der Migration in Gashydraten wird erst ab einer gewissen Tiefe  $\delta_0$  unter der Gashydrat-Gas-Grenzfläche erreicht. Diese Tiefe  $\delta_0$  ist in Abb.2 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In analoger Weise ist auch ein rascher Gasaustausch im Kontaktbereich zwischen Gashydrat und Gasphase zu beobachten, der dann rasch zunehmend in einen diffusionslimitierten Austausch übergeht.

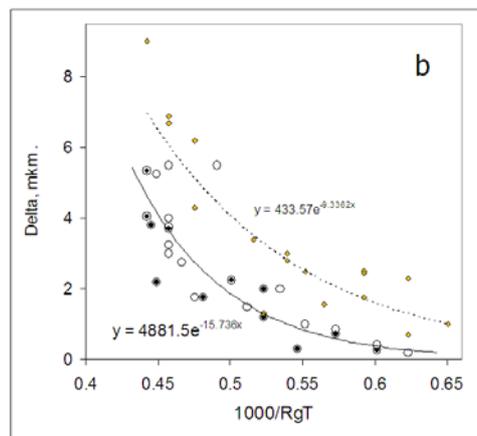


Abb.2 Reaktionstiefe  $\delta_0$  in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben in  $\mu\text{m}$ . Methanhydrat zeigt die geringe Tiefe im Vergleich zu  $\text{CO}_2$ -Hydrat (gelbe Punkte). Ab dieser Tiefe (von der Oberfläche) setzt eine Diffusionslimitierung des Gastransports in den festen Hydraten ein.

Es ist von großer Bedeutung festzustellen, dass die Aktivierungsenergie für die Wanderung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ -Molekülen in einer sI-Struktur innerhalb des Fehlers identisch ist; sie beträgt ca.  $51 \pm 5$  kJ/mol. Dieser offensichtlich weitgehend Gastmolekül-unabhängige Wert kann mit der Bildung eines Leerstellen-Zwischengitter-Paars identifiziert werden (siehe Falenty et al. 2013a). Die Ausdiffusion von Gasmolekülen aus einer Gashydrat-Struktur kann durch ein Pumpen an der Probe auch forciert werden und dadurch ebenfalls Zugang zu den Diffusionskonstanten gewonnen werden. Dies wurde exemplarisch an einem sII Gashydrat gezeigt und auf diese Weise erstmals ein leeres Clathrat-Gitter erzeugt, ein für die Gashydratforschung (und darüber hinaus) äußerst wichtige Referenz-Struktur, die demzufolge zu einer Publikation in der Zeitschrift Nature geführt hat (Falenty, Hansen & Kuhs 2014). Ein Leerstellen-unterstützter („hole-in-the cage“) Mechanismus des Gastransports wird auch für Gasaustausch-Prozesse vermutet; eine erste Publikation zu dieser Thematik existiert (Falenty et al. 2013b), eine detaillierte weitere Publikation ist für 2015 geplant.

Aufgrund verschiedener Berichte über den positiven Einfluss von  $N_2$ -Gas beim Austausch von  $CH_4$  durch  $CO_2$  in Gashydraten wurde in Absprache mit der Projektleitung eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Rolle von  $N_2$  genauer zu beleuchten. Mittels Ramanspektroskopie wurde eindeutig festgestellt, dass  $N_2$  zwar vorwiegend  $CH_4$  in den kleinen Käfigen ersetzt, aber durchaus auch (im Gegensatz zu anders lautender Publikationen) in den großen Käfigen anzutreffen ist. Diese Aussagen wurden ermöglicht auf Grund einer von uns entwickelten Methode zur Quantifizierung der Käfigfüllungen in Gashydraten (Qin & Kuhs 2013a), die auch auf  $N_2$ -Moleküle erweitert wurde (Qin & Kuhs 2013b, 2014). Unsere Untersuchungen ergaben, dass sich der Austausch langsamer vollzieht als es in den ersten zu optimistischen Arbeiten beschrieben wurde (Qin & Kuhs 2014).

Ein bislang offener Punkt beim Austausch von  $CH_4$  durch  $CO_2$  in Gashydraten war die Möglichkeit, dass sich dabei die Gitterkonstanten, sowie Expansivitäten und Kompressibilitäten ändern – mit möglichen Konsequenzen auch für das mechanische Verhalten von Gashydraten im Sedimentverbund. Wir sind dieser Frage nachgegangen und haben durch genaue Synchrotron- und Neutronen-basierte Messungen die Temperaturabhängigkeit von Gitterkonstanten und Expansivitäten bestimmt (Details siehe Zwischenbericht August 2014). Entgegen weit verbreiteter Annahme sind die Gitterkonstanten und Expansivitäten von  $CO_2$ - und  $CH_4$ -Hydrat oberhalb von  $0^\circ C$  nicht identisch:  $CO_2$ -Hydrat besitzt größere Gitterkonstanten und um ca. 15% höhere Expansivitäten (siehe Zwischenbericht August 2014). Die Konsequenzen für Gasaustausch-Prozesse bedürfen noch der weiteren Klärung. Ein erster Bericht hierzu wurde auf der ICGH-8 in Peking gegeben; eine Publikation hierzu ist in Arbeit und für Anfang 2015 geplant.

**Bestimmung der Kristallitgrößen während des Gasaustauschs:** Die Charakterisierung der Kristallitgrößenverteilung des Ausgangsmaterials sowie der ausgetauschten Gashydrate erfolgte über eine neue diffraktometrische Methode (Fast X-Ray Crystallite Size Determination: FXRCSD) durch Synchrotron-Messungen an der ESRF/ Grenoble und an PETRA/ Hamburg. Erstmals weltweit wurde mit dieser Methode das Wachstum von GH-Kristalliten *in-situ* beobachtet; die Untersuchungen liefern einen klaren Hinweis auf Vergrößerungsvorgänge von GH-Kristalliten in der sedimentären Matrix, wie in Abb. 5 gezeigt, die im Rahmen von SUGAR-III weiter untersucht werden sollen. Auch die Austauschvorgänge von  $CO_2$  und  $CH_4$  wurden *in-situ* auf diese Weise untersucht und liefern wichtige Anhaltspunkte für den Austauschmechanismus. Vieles spricht dafür, dass der Austausch intrakristallin abläuft, siehe Abb.6.

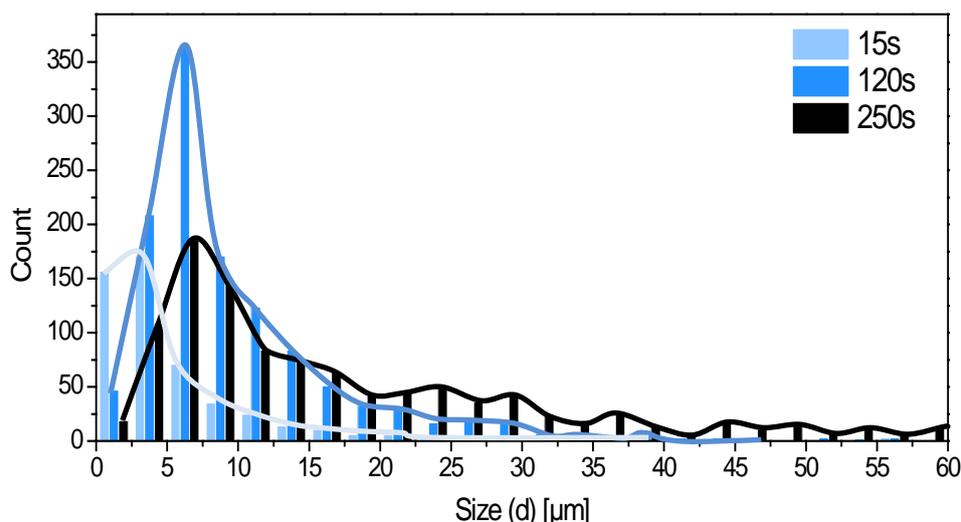


Abb.5 CSD-Verteilung von Gashydrat in einer sedimentären Matrix (Quarz) und deren zeitliche Entwicklung. Messung unter Druck an der Beamline ID15B der ESRF/ Grenoble.

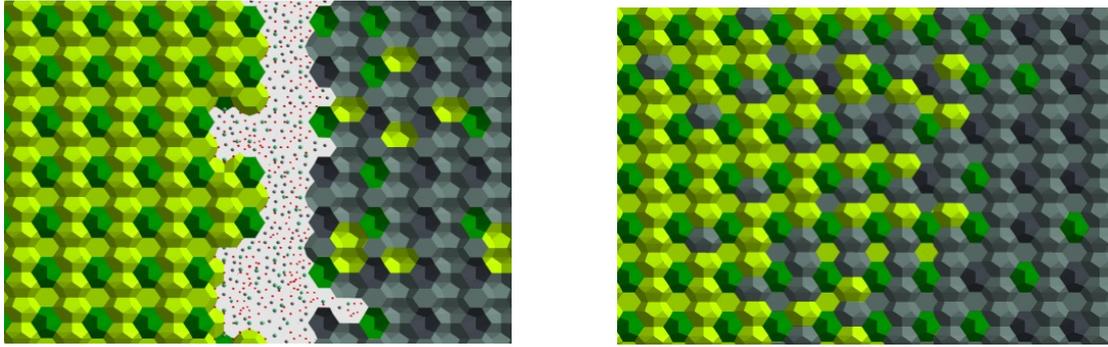


Abb.6 Links: Bisher gängiges Modell des Gasaustauschs; in der Reaktionsfront wird das Hydratgitter zerstört und danach wieder neu aufgebaut. Rechts: Modell des intrakristallinen Gasaustauschs (Falenty, Murshed et al. 2013); hier vollzieht sich der Gastransport durch Springen der Gasmoleküle in benachbarte Käfige unter Assistenz einer Wasser-Leerstelle („hole-in-the-cage“).

Insgesamt kann festgestellt werden, dass wir in den letzten Monaten dem Projektziel, nämlich der Etablierung eines mikroskopischen Modells zur Beschreibung des Gastransports in Gasaustauschreaktionen einen weiteren großen Schritt näher gekommen sind. Der  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ -Austausch vollzieht sich intrakristallin. Die Diffusion von Methan ist um einen Faktor 3-4 langsamer als derjenige von  $\text{CO}_2$ . Die Aktivierungsenergien der Diffusionsprozesse wurden bestimmt; sie liegen bei 51 kJ/mol und erlauben eine Extrapolation in die geologisch relevanten Temperaturbereiche von 0 bis 20°C. Nach der ersten Vorstellung auf der ICGH-8 in Peking werden derzeit die endgültigen Publikationen vorbereitet.

**(2) Polymereinfluß auf die Gasaustausch-Reaktion:** Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass ein positiver Einfluss von Polymeren auf den Gasaustausch nur in der Anfangsphase der Austausch-Reaktion nachweisbar ist. Bei längeren Reaktionen von einigen Tagen Dauer verschwindet der beschleunigende Effekt und macht einer zunehmenden Verlangsamung des Austausches Platz (Abb. 7). Dies liegt daran, dass die wasserlöslichen Polymere eine Beschleunigung des Austauschvorgangs in der dem Wasser zugänglichen Oberflächenschicht von Methanhydraten bewirken; diese Interpretation beruht auf Untersuchungen der Wasser-Gas-Grenzfläche mittels streifendem Einfall von Synchrotron-Röntgenstrahlen. Eine Aktivierung des Austausches im Volumen der Methanhydrat-Kristallite ist dagegen nicht zu beobachten, da eine merkliche Eindiffusion der Polymere entlang von Korngrenzen nicht stattfindet. Eine Einsatzmöglichkeit von Polymeren ist höchstens denkbar, um in der Nähe von Gasinjektionen ( $\text{CO}_2$ ) eine Blockade durch Gashydratbildung zu vermeiden (analog zu deren Einsatz in der flow-assurance). Eine weiterführende Untersuchung der Problematik konnte nicht durchgeführt werden, da ein Kooperationsvertrag mit der Fa. BASF nicht zustande kam.

Abb.7. Anteil von  $\text{CO}_2$  im  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ -Mischhydrat mit und ohne Polymerzusatz als Funktion der Reaktionszeit; Partikelgröße des reinen Methanhydrat-Ausgangsmaterials 200-300  $\mu\text{m}$ . Der  $\text{CO}_2$ -Anteil wurde diffraktometrisch bestimmt. Links das Ergebnis einer Austausch-Reaktion in Quarzglas kapillaren, rechts das Ergebnis in größeren Aluminiumzylindern.

## Anmerkungen zu der Durchführung des Vorhabens

Durch die Einstellungsprobleme aufgrund der kurzfristig vor geplantem Projektbeginn erfolgten Bewilligung ergab sich eine zeitliche Verzögerung von ca. 2 Monaten, die durch eine kostenneutrale Verlängerung des Vorhabens um 2 Monate aufgefangen wurde.

Das geplante Arbeitsprogramm konnte weitestgehend im vorgegebenen Zeitrahmen absolviert werden. Die Arbeiten lagen in der ursprünglichen Zeit- und Ausgabenplanung. Eine Ausnahme bildet das Polymerscreening, auf das im Projektverlauf verzichtet werden musste. Dies war bedingt durch das Nicht-Zustandekommen des Kooperationsvertrags mit der BASF (endgültig gescheitert am 6.11.2012); zur gleichen Zeit war aber durch unsere Vorarbeiten auch geklärt, dass der Einsatz von Polymeren zur Beförderung des Gasaustausches wenig aussichtsreich war (siehe Bericht oben). Im Rahmen des Projektes wurden daraufhin die ursprünglich nicht vorgesehenen Untersuchungen des Gasaustausches mittels Ramanspektroskopie forciert, die denn auch in Kombination mit der Diffraktometrie wesentliche Einblicke in den Mechanismus erlaubt haben und in mehreren Publikationen einmündeten (siehe Bericht oben).

## Publikationen

- 1) J Qin & WF Kuhs (2013a) [Quantitative analysis of gas hydrates using Raman spectroscopy](#), *AICHE Journal* 59(6): 2155-2167
- 2) A Falenty, AN Salamatina & WF Kuhs (2013) [Kinetics of CO<sub>2</sub>-hydrate formation from ice powders: data summary and modelling extended to low temperatures](#), *J.Phys.Chem. C* 117(16): 8443-8457
- 3) A Falenty, MM Murshed, AN Salamatina, and WF Kuhs (2013) [Gas replacement in clathrate hydrates during CO<sub>2</sub> injection – kinetics and micro-structural mechanism](#), Proceedings of the 10<sup>th</sup> Ocean Mining & Gas Hydrates Symposium, Szczecin, Poland, September 22-26, 2013, pp.109-115; ISBN 978-1-880653-92-0; ISSN 1946-0066
- 4) J Qin and WF Kuhs (2013b) [Quantitative Raman scattering of guest molecules in gas hydrates and its relevance to gas exchange processes involving N<sub>2</sub>](#), Proceedings of the 10<sup>th</sup> Ocean Mining & Gas Hydrates Symposium, Szczecin, Poland, September 22-26, 2013, pp.116-120; ISBN 978-1-880653-92-0; ISSN 1946-0066
- 5) J Qin and WF Kuhs (2014) [Calibration of Raman quantification factors of guest molecules in gas hydrates and their application to gas exchange processes involving N<sub>2</sub>](#), *J.Chem.Eng.Data* DOI: 10.1021/je500613y
- 6) A Falenty, TC Hansen and WF Kuhs (2014) [Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a clathrate hydrate structure sII](#), *Nature (Letter)* DOI: 10.1038/nature14014 (Veröffentlichung erfolgt am 11.12.2014)

Folgende Fachveröffentlichungen, hervorgegangen aus Arbeiten mit zumindest teilweiser Unterstützung durch das SUGAR-II Vorhaben, wurden im Rahmen der Proceedings der ICGH-8 in Peking (Juli 2014) erstellt:

- 7) A Falenty, J Qin, AN Salamatina and WF Kuhs [In-situ replacement in CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> gas hydrate system - kinetics and isostructural exchange model](#).
- 8) A Falenty, J Qin, AN Salamatina and WF Kuhs [In-situ replacement kinetics of \(sII\) Ethane-Methane hydrates exposed to CO<sub>2</sub>](#).
- 9) A Falenty, TC Hansen, AN Salamatina and WF Kuhs [Mechanism of gas migration in clathrate hydrates: The case of methane](#)
- 10) TC Hansen, A Falenty, MM Murshed and WF Kuhs [Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10K up to the stability limit](#).
- 11) J Qin, CD Hartmann and WF Kuhs [Cage occupancies of methane hydrates: new results from synchrotron X-ray powder diffraction and quantitative Raman spectroscopy](#).
- 12) J Qin and WF Kuhs [Recovering CH<sub>4</sub> from clathrate hydrates with CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> mixtures: Quantitative Raman study](#).

- 13) WF Kuhs, M Chaouachi, A Falenty et al. *In-situ* microstructural studies of gas hydrate formation in sedimentary matrices.
- 14) A Falenty, TC Hansen and WF Kuhs Preparation and crystal structure of the empty clathrate hydrate structure sII.
- 15) A Falenty, WF Kuhs, M Glockzin, G Rehder Self-preservation of CH<sub>4</sub>-hydrates for gas transport Technology: p-T dependence and ice microstructures.

Publikationen dieser Beiträge in referierten Fachzeitschriften sollen nach und nach im Laufe des Jahres 2015 erfolgen. Die hier nicht aufgeführte Vielzahl projektspezifischer eingeladener Vorträge von Mitgliedern der Göttinger Projektgruppe auf nationaler und internationaler Ebene hat gezeigt, dass im angegangenen Forschungsfeld Spitzenleistungen auf internationalem Niveau erbracht werden. Die Untersuchungen zum Diffusionsmechanismus in Clathrat-Hydraten haben zu einer weithin sichtbaren Publikation als *Letter* in der Zeitschrift **Nature** geführt.

